

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-206726

(43)Date of publication of application : 08.08.1995

(51)Int.Cl.

C07C 19/01
B01J 27/122
C07C 17/154
C07C 17/158
C07C 19/03
// C07B 61/00

(21)Application number : 06-003653

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.1994

(72)Inventor : MORIKAWA SHINSUKE
TAKAGI YOICHI
YOSHIDA NAOKI

(54) PRODUCTION OF CHLORINATED HYDROCARBON

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a chlorinated hydrocarbon from a hydrocarbon or a partially chlorinated hydrocarbon in high yield and efficiency.

CONSTITUTION: A chlorinated hydrocarbon is produced by the oxychlorination of a hydrocarbon and/or a partially chlorinated hydrocarbon in the presence of a catalyst obtained by supporting a copper chloride to an inorganic porous carrier by vacuum impregnation method. The catalyst may further contain an alkali metal chloride an alkaline earth metal chloride or a rare earth metal chloride supported together with copper chloride by vacuum impregnation method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-206726

(43)公開日 平成7年(1995)8月8日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 19/01		9280-4H		
B 0 1 J 27/122	X			
C 0 7 C 17/154				
17/158				
19/03				

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-3653

(22)出願日 平成6年(1994)1月18日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 森川 真介

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 高木 洋一

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 塩素化炭化水素の製法

(57)【要約】

【目的】炭化水素または部分塩素化炭化水素から塩素化炭化水素を高い収率でかつ効率的な方法で製造する。

【構成】炭化水素および／または部分塩素化炭化水素をオキシ塩素化して塩素化炭化水素を製造する際に、無機多孔性担体に塩化銅を真空含浸法で担持せしめた触媒を存在させる。さらに、塩化銅とともに、アルカリ金属、アルカリ土類金属塩化物、希土類土類金属塩化物を、真空含浸法で担持せしめた触媒を存在させることもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素および／または部分塩素化炭化水素をオキシ塩素化して塩素化炭化水素を製造する際に、無機多孔性担体に（A）塩化銅を真空含浸法で担持せしめた触媒を存在させることを特徴とする塩素化炭化水素の製法。

【請求項2】触媒が、無機多孔性担体に、（A）塩化銅、および（B）アルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物を真空含浸法で担持せしめた触媒である請求項1の製法。

【請求項3】触媒が、無機多孔性担体に、（A）塩化銅、および（C）希土類金属塩化物を真空含浸法で担持せしめた触媒である請求項1の製法。

【請求項4】触媒が、無機多孔性担体に、（A）塩化銅、（B）アルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物、および（C）希土類金属塩化物を真空含浸法で担持せしめた触媒である請求項1の製法。

【請求項5】無機多孔性担体が、酸化ジルコニウムを含有する担体である請求項1～4のいずれかの製法。

【請求項6】フッ化水素を含む塩化水素を用いてオキシ塩素化せしめる請求項1～5のいずれかの製法。

【請求項7】オキシ塩素化を気相反応で実施する請求項1～6のいずれかの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩素化炭化水素の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来塩素化炭化水素を製造する方法としては、以下の方法が知られている。

【0003】（1）炭化水素および／または部分塩素化炭化水素と塩素を、気相で反応させる方法。（2）炭化水素および／または部分塩素化炭化水素と塩化水素および酸素を、塩化銅を含有する溶融塩と接触させてオキシ塩素化する方法。（3）アルミナやシリカを含有する担体に塩化銅を常圧で担持させた触媒を用いて、炭化水素および／または部分塩素化炭化水素をオキシ塩素化する方法。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法にはそれぞれ以下の問題点がある。（1）の方法では、大規模な設備が必要であり、また反応には極めて複雑な操作を要する。さらに反応温度が高いためにカーボンの生成等の副反応が起こりやすく、爆発の危険性もある。（2）の方法では、高温で腐食性の高い溶融塩を二槽の間で循環させる困難な操作が必要である。（3）の方法では、原料の炭化水素あるいは部分塩素化炭化水素の重合や酸化が起こり、塩素化炭化水素の収率が低くなる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を

解決するものである。すなわち、本発明は、炭化水素および／または部分塩素化炭化水素をオキシ塩素化して塩素化炭化水素を製造する際に、無機多孔性担体に（A）塩化銅を真空含浸法で担持せしめた触媒を存在させることを特徴とする塩素化炭化水素の製法を提供する。

【0006】本発明の炭化水素としては、公知ないしは周知の、脂肪族あるいは芳香族炭化水素から選定される。脂肪族炭化水素としては飽和脂肪族炭化水素あるいは不飽和脂肪族炭化水素のいずれであってもよいが、飽和脂肪族炭化水素が好ましい。また脂肪族炭化水素の炭素数は好ましくは1～6個、特に好ましくは1～4個がよい。芳香族炭化水素としてはベンゼン環を含む構造を有するものが好ましく、特にベンゼン環にアルキル基が結合した構造を有するものがよい。

【0007】本発明における炭化水素の例を以下に示すが、これらに限定されない。メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、エチレン、プロピレン、ブテン、ブタジエン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、 α -メチルスチレン等である。なお上記の炭化水素の例においては、異性体も含むものとする。

【0008】また、本発明における部分塩素化炭化水素としては、上記の炭化水素の水素原子の一部が塩素原子に置換された構造を有するものである。また、部分塩素化炭化水素としては、塩素原子と塩素原子以外のハロゲン原子を含む構造を有するものであってもよい。塩素以外のハロゲン原子としては、フッ素、ヨウ素、臭素等が例示される。本発明の部分塩素化炭化水素としては、ハロゲン原子として塩素原子のみを含む構造を有するものが好ましい。特に、炭素数が4個以下の飽和脂肪族炭化水素の水素原子の1～2個が、塩素原子に置換された構造であるものが好ましい。

【0009】本発明の部分塩素化炭化水素の例を以下に示すが、これらに限定されない。クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、モノクロロエチレン、ジクロロエチレン、モノフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、モノフルオロエタン、ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、トリフルオロエチレン、ブロモジフルオロエタン等である。なお、上記の部分塩素化炭化水素の例においては、異性体も含むものとする。

【0010】本発明の原料である炭化水素および／または部分塩素化炭化水素としては、上記の化合物の1種あるいは2種以上を含ませる場合のいずれであってもよい。2種以上を含ませる場合のそれぞれの割合は、原料入手時の割合、期待する生成物の割合等によって適宜変更し得るものであり、特に限定されない。

【0011】本発明におけるオキシ塩素化は、上記の炭化水素および／または塩素化炭化水素を、酸素および塩

化水素の存在下に塩素化することを意味する。オキシ塩素化は通常の場合、気相反応で実施するのが好ましい。

【0012】オキシ塩素化における酸素としては、空気を用いることもできる。酸素の量としては、塩化水素1モルに対して、0.1～5.0モル、好ましくは0.3～1.5モルがよい。

【0013】またオキシ塩素化における塩化水素としては、合成塩化水素は勿論のこと、他の反応で副生した塩化水素を用いることもできる。また、塩化水素として、フッ化水素を含む塩化水素を用いることもできる。この場合のフッ化水素の量としては、塩化水素中にフッ化水素の濃度が10重量%未満であることが好ましい。フッ化水素を含む塩化水素の例としては、塩素化炭化水素をフッ素化してフッ素化炭化水素やフッ素化塩素化炭化水素を製造する際に、大量に副生する副生塩化水素等が例示され得る。このような副生塩化水素は、通常の場合、塩化水素中に10ppm～数重量%程度のフッ化水素が含まれている。

【0014】塩化水素の量としては、原料の炭化水素および／または部分塩素化炭化水素の1種あるいは2種以上含ませた場合のいずれにおいても、原料の1モルに対して0.1～10モル、好ましくは0.3～3.5モルが好ましい。

【0015】本発明は、上記の炭化水素および／または部分塩素化炭化水素を上記の方法でオキシ塩素化せしめて塩素化炭化水素を製造する際に、無機多孔性担体に（A）塩化銅を真空含浸法で担持せしめた触媒を存在させることが特徴である。

【0016】無機多孔性担体としては、例えば酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、シリカ、シリカアルミナ、ケイソウ土、ゼオライト、複合酸化物、モンモリロナイトやサボナイト等の層状化合物等を挙げることができるが、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化アルミニウムが好ましい。さらに、オキシ塩素化の塩化水素がフッ化水素を含有する塩化水素である場合には、無機多孔性担体として酸化ジルコニウムを含む担体が好ましく、特に、4価の酸化ジルコニウム（ジルコニア）を含む担体が好ましい。

【0017】また、無機多孔性担体の比表面積は0.5～200m²/g程度、好ましくは1～150m²/gであるものがよい。比表面積が上記の範囲より小さすぎると、触媒の活性が低下して反応率が低くなるおそれがある。一方、大きすぎると、マイクロ細孔の割合が増加して、燃焼反応による選択率の低下が起こるおそれがある。

【0018】また、無機多孔性担体の粒子径は100μm程度以下、好ましくは10μm程度以下であるものがよい。粒子径が上記の値より大きすぎると、後に記す真空含浸法で塩化銅を担持させる場合に、含浸液が担体の内部まで浸透しにくくなり、活性成分としての塩化銅が担

体の表面付近に不均一に担持されるおそれがある。

【0019】上記の無機多孔性担体に担持させる（A）塩化銅としては、CuCl、CuCl₂、オキシ塩化銅のいずれも採用され得る。

【0020】（A）塩化銅の無機多孔性担体に対する量は、無機多孔性担体の比表面積によって適宜変更され得る。通常の場合、無機多孔性担体100重量部に対して、塩化銅の1～30重量部程度、好ましくは3～25重量部程度がよい。

【0021】さらに、本発明の触媒としては、無機多孔性担体に、上記の（A）塩化銅、および（B）アルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物を担持せしめた触媒を存在させてオキシ塩素化せしめることもできる。この場合のアルカリ金属塩化物としては、特に限定されない。例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が例示され得る。またアルカリ土類金属塩化物も特に限定されない。例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム等が例示され得る。アルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物は、各々から選ばれる1種あるいは2種以上のいずれであってもよい。

【0022】（A）塩化銅、および（B）アルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物の無機多孔性担体に対する量も、無機多孔性担体の比表面積によって適宜変更され得る。通常の場合、（A）塩化銅は上記と同様の量であり、（B）アルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物は、各々から選ばれる1種あるいは2種以上を担持せしめる場合のいずれにおいても、無機多孔性担体の100重量部に対して1～20重量部程度、好ましくは3～15重量部がよい。

【0023】さらに本発明においては、無機多孔性担体に、（A）塩化銅、および（C）希土類金属塩化物を担持せしめた触媒を存在させてオキシ塩素化せしめることもできる。希土類金属塩化物としては、原子番号が57～71の希土類金属の塩化物のいずれも採用することができ、これらは1種あるいは2種以上で使用され得る。例えば塩化セリウム、塩化ランタン、塩化イットリウム、塩化スカンジウム等が例示され得る。（A）塩化銅、および（C）希土類金属塩化物としては、各々の1種あるいは2種以上のいずれであってもよい。

【0024】（A）塩化銅、および（C）希土類金属塩化物の無機多孔性担体に対する量も、無機多孔性担体の比表面積によって適宜変更され得る。通常の場合、無機多孔性担体100重量部に対して、（A）塩化銅は上記と同様の量であり、（C）希土類金属塩化物は0.1～20重量部程度、好ましくは1～15重量部程度がよい。

【0025】さらに、上記の（A）塩化銅、上記の（B）アルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物、および上記の（C）希土類金属塩化物を無

機多孔性担体に担持せしめることもできる。これらは、各々から選ばれる1種あるいは2種以上のいずれであってもよい。また、無機多孔性担体に担持せしめる量も前記と同様の量が好ましい。

【0026】なお、以下において塩化銅、アルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物、希土類金属塩化物を、本発明における金属塩化物と記し、塩化銅を必須とする。

【0027】本発明における金属塩化物のうち(A)塩化銅は、触媒の活性部位として作用し、塩素化炭化水素の収率を上げると考えられる。また、(C)希土類金属塩化物と(B)アルカリ金属塩化物および／またはアルカリ土類金属塩化物は、原料の重合や酸化による損失を抑制することにより塩素化炭化水素の収率を上げると考えられる。

【0028】本発明における触媒としては、無機多孔性担体に、本発明における金属塩化物を真空含浸法で担持せしめた触媒を用いることが重要である。

【0029】真空含浸法は、減圧条件、好ましくは、実質的に0～500mmHg、さらに好ましくは実質的に0～200mmHg、特に好ましくは実質的に0～50mmHgで、粉末状の無機多孔性担体を含浸液に浸漬し、さらに溶媒を蒸発させ、本発明における金属塩化物を担体上に乾固させることによって担持する方法である。また、本発明においては、無機多孔性担体を含浸液に浸漬しながら、溶媒を蒸発させてもよい。

【0030】従来の方法で調製した触媒は、活性成分である金属塩化物が担体の表面付近に不均一に分散し、内部のマイクロ細孔付近には担持されないため、反応ガスが触媒中のマイクロ細孔に滞留して担体自身と反応する欠点があった。また、供給した酸素の大部分が塩化水素と有効に作用せずに原料の炭化水素あるいは部分塩素化炭化水素の燃焼反応に使用され、目的の塩素化炭化水素の収率が低くなる欠点もあった。しかし、真空含浸法で調整した場合には、含浸液が担体のマイクロ細孔の内部まで浸透し、本発明における金属塩化物が担体全体に均一に、かつ、分散して担持され、高活性を発現する利点がある。

【0031】本発明における金属塩化物を無機多孔性担体に真空含浸法を用いて担持せしめる方法としては、例えば、以下の方法が採用され得るが、これらに限定されない。

【0032】減圧条件、好ましくは実質的に0～50mmHgで、本発明における金属塩化物を、水またはメタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒、好ましくは水に溶解させた溶液に無機多孔性担体を浸漬させ、溶媒を蒸発させることにより、無機多孔性担体上に乾固させる方法。

【0033】減圧条件、好ましくは実質的に0～50mmHgで銅、希土類金属、アルカリ金属、アルカリ土類

金属の硝酸塩、酢酸塩、水酸化物、炭酸塩、錯塩等を、水またはメタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒、好ましくは水に溶解させた溶液に、無機多孔性担体を浸漬させ、さらに溶媒を蒸発させて前述の金属種を担体上に乾固させた後、塩化水素を含有するガス中で焼成することにより塩化物に転換する方法等である。

【0034】本発明の触媒は、公知ないしは周知の形状として用いられる。例えば、種々の形状にペレット化されて用いられる。

【0035】反応装置、反応方式、反応条件などは、触媒を用いて気相で反応を行えるものであれば特に限定されないが、塩化水素中にフッ化水素が含まれる場合には耐酸性の素材からなる反応装置を採用するのが好ましい。例えばインコネル製、ハステロイ製、ステンレス製の素材からなる反応装置等が例示され得る。

【0036】反応方式としては、通常の固定床方式、流動床方式等が採用され得る。反応圧力としては、常圧は勿論のこと、減圧あるいは加圧条件も採用され得るが、好ましくは常圧あるいは加圧条件、特に好ましくは加圧条件がよい。加圧条件の場合には2～5気圧程度が好ましい。反応温度は特に限定されないが、通常の場合は200℃～450℃の範囲の温度が好適である。あまりに高温の場合には、原料が急速に酸化されて一酸化炭素あるいは二酸化炭素が生成し、目的の塩素化炭化水素の収率が低下するおそれがある。また触媒成分が揮散し、活性の低下や寿命の低下が起りやすくなる。さらに、反応装置の耐久性の点からも不利である。反応器における空間速度(SV)は、100～10000h⁻¹程度、好ましくは300～5000h⁻¹程度が望ましい。

【0037】本発明の生成物である塩素化炭化水素としては、原料の水素原子が塩素原子に置換された構造を有する種々の化合物が挙げられる。生成物の化学構造、塩素化の度合い、および各生成物の選択率は原料あるいは反応条件によって変化し得るものである。

【0038】以下に本発明の生成物である塩素化炭化水素の例を挙げるが、これらに限定されない。モノクロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、モノクロロエタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、モノクロロプロパン、ジクロロプロパン、モノクロロエチレン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、モノクロロプロペン、ジクロロプロペン、ジクロロブテン、クロロブレン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、モノクロロトリフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、モノクロロフルオロメタン、モノクロロペンタフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、モノクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンジルクロリド、ジクロロベンザルクロリド、クロロエチルベンゼン、クロロスチレ

ン、クロロメチルスチレン、クロロブロモジフルオロエタン、ブロモクロトリフルオロエタン等。なお上記の塩素化炭化水素の例においては、異性体も含むものとする。

【0039】反応生成物は、公知ないしは周知の方法にしたがって未反応物あるいは副生成物と分離され捕集される。例えば、反応生成物を水と接触させて未反応の塩化水素等を除いた後に、蒸留する方法が例示され得る。

【0040】本発明は、従来の方法で調製した触媒を用いた場合に比べて、原料炭化水素および／または部分塩素化炭化水素の燃焼反応を抑制し、高い塩素化炭化水素収率を達成し得る優れた方法である。また、酸化ジルコニウムを含有する無機多孔性担体を用いて真空含浸法で調製した触媒を用いた場合には、特にフッ化水素を含有する塩化水素を用いたとしても、通常のシリカやアルミナを含有する担体を用いた場合に比べて顕著な燃焼抑制効果を発揮するだけでなく、高い耐久性を発現する。さらに触媒を球状粒として使用できるので、連続操業の際には触媒床の前後での圧力差が小さくなり、気体を触媒床に通送させるための動力を節減できる利点があり、工業的にも優れた方法となり得る。

【0041】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。なお表中の反応率および選択率はモル%で表した。

【0042】【実施例1】20mmHgの条件下で、市販のジルコニア粉末（比表面積 $12\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅の水溶液に浸漬させた後、 50°C で10時間乾燥させ、塩化銅を10重量%担持せしめた。これをゲージ圧 160 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して10～20メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.5/1.1$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1200\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結果を表1に示す。

【0043】【実施例2】30mmHgの条件下で、市販のジルコニア粉末（比表面積 $22\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅の水溶液に浸漬させた後、 60°C で10時間乾燥させ、塩化銅を10重量%担持せしめた。これをゲージ圧 170 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して7～15メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルとフッ化水素を含有する塩化水素（ $\text{HF} = 300\text{ ppm}$ ）と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.6/1.2$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1500\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結果を表2に示す。

【0044】【実施例3】20mmHgの条件下で、市販のジルコニア粉末（比表面積 $17\text{ m}^2/\text{g}$ ）を硝酸銅

と硝酸カリウムの混合水溶液に浸漬させた後、 60°C で8時間真空乾燥を行った。つぎに空气中 500°C で6時間焼成し、酸化銅を9重量%、酸化カリウムを5重量%担持せしめた。さらに塩化水素中に 400°C で15時間放置して酸化銅、酸化カリウムをそれぞれ塩化銅、塩化セリウムに転換せしめた。これをゲージ圧 200 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して10～20メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.4/0.9$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1300\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結果を表3に示す。

【0045】【実施例4】50mmHgの条件下で市販のジルコニア粉末（比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅と塩化カルシウムの混合水溶液に浸漬させた後、 70°C で10時間乾燥させ、塩化銅を10重量%、塩化カルシウムを6重量%担持せしめた。これを、ゲージ圧 150 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して10～15メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.3/0.8$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1200\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結果を表4に示す。

【0046】【実施例5】70mmHgの条件下で、市販のジルコニア粉末（比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅、塩化カリウム、塩化マグネシウムの混合水溶液に浸漬させた後、 50°C で10時間乾燥させ、塩化銅を11重量%、塩化カリウムを6重量%、塩化マグネシウムを5重量%担持せしめた。これをゲージ圧 170 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して7～15メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.4/0.9$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1400\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結果を表5に示す。

【0047】【実施例6】40mmHgの条件下で、市販のジルコニア粉末（比表面積 $22\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅と塩化セリウムの混合水溶液に浸漬させた後、 70°C で8時間乾燥させ、塩化銅を12重量%、塩化セリウムを7重量%担持せしめた。これをゲージ圧 200 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、40mmHg、 70°C で8時間乾燥させ、篩で分級して10～20メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.1/1.0$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1600\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結

10

20

30

40

50

果を表6に示す。

【0048】【実施例7】10mmHgの条件下で、市販のジルコニア粉末（比表面積 $13\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅と塩化カリウムと塩化セリウムの混合水溶液に浸漬させた後、 60°C で8時間乾燥させ、塩化銅を11重量%、塩化カリウムを7重量%、塩化セリウムを1重量%担持せしめた。つぎにゲージ圧 180 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して10～20メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これにメタンと塩化水素と空気を $\text{CH}_4/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.3/0.9$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1500\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結果を表7に示す。

【0049】【実施例8】30mmHgの条件下で、市販のジルコニア粉末（比表面積 $14\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化セリウムの混合水溶液に浸漬させた後、 50°C で12時間乾燥させ、塩化銅を11重量%、塩化カリウムを5重量%、塩化マグネシウムを6重量%、塩化セリウムを2重量%担持せしめた。これをゲージ圧 160 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して7～15メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.2/0.5$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1300\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結果を表8に示す。

【0050】【実施例9】20mmHgの条件下で、市販のシリカアルミナ粉末（ Al_2O_3 含有量30重量%、比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅、塩化カリウムの混合水溶液に浸漬させた後、 60°C で1.0時間乾燥させ、塩化銅を10重量%、塩化カリウムを6重量%担持せしめた。これをゲージ圧 190 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して10～20メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.5/1.1$ （モル比）、空*

*間速度 $\text{SV} = 1200\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた。結果を表9に示す。

【0051】【実施例10】80mmHgの条件下で、市販の γ -アルミナ粉末（比表面積 140 m^2 ）を塩化銅水溶液に浸漬させた後、 50°C で12時間乾燥させ、塩化銅を10重量%担持せしめた。これをゲージ圧 150 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して7～15メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.5/0.7$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1000\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた結果を表10に示す。

【0052】【比較例1】常圧下で市販の γ -アルミナ粉末（比表面積 $140\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅水溶液に浸漬させた後、 250°C で12時間乾燥させ、塩化銅を10重量%担持せしめた。つぎにゲージ圧 150 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して7～15メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルと塩化水素と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.5/0.7$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1000\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた結果を表11に示す。

【0053】【比較例2】常圧下で市販の γ -アルミナ粉末（比表面積 $140\text{ m}^2/\text{g}$ ）を塩化銅水溶液に浸漬させた後、 250°C で12時間乾燥させ、塩化銅を10重量%担持せしめた。つぎにゲージ圧 150 kg/cm^2 でプレス成型した後に破碎し、篩で分級して7～15メッシュの粒度のものを触媒とした。触媒20ccを内径14mmのインコネル製反応器に充填して、所用温度に加熱した。これに塩化メチルとフッ化水素を含有する塩化水素（ $\text{HF} = 300\text{ ppm}$ ）と空気を $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{HCl}/\text{O}_2 = 1.0/1.5/0.7$ （モル比）、空間速度 $\text{SV} = 1000\text{ h}^{-1}$ で流通させて反応させた結果を表12に示す。

【0054】

【表1】

反応温度 ($^\circ\text{C}$)		330	340	350	360
反応率	CH_3Cl	10.5	17.3	22.5	31.3
選択率	CH_3Cl	81.1	81.0	82.8	79.8
	CHCl_3	3.5	3.6	5.4	5.7
	CCl_4	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO_2	0.0	3.4	7.7	10.9

反応温度 (°C)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	10.7	17.3	23.0	31.2
選択率	CH ₂ Cl ₂	77.5	78.4	80.6	77.0
	CHCl ₃	2.6	3.6	4.3	4.6
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	0.7	5.0	8.6	13.5

【0056】

* * 【表3】

反応温度 (°C)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	8.7	15.4	20.0	29.0
選択率	CH ₂ Cl ₂	83.4	83.5	85.6	82.9
	CHCl ₃	1.1	2.1	5.5	9.9
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	0.0	0.2	1.0	3.3

【0057】

※ ※ 【表4】

反応温度 (°C)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	4.0	10.8	14.9	24.1
選択率	CH ₂ Cl ₂	84.3	85.9	84.8	82.7
	CHCl ₃	2.0	4.1	7.2	10.4
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	0.0	0.8	3.0	5.0

【0058】

☆ ☆ 【表5】

反応温度 (°C)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	4.3	13.5	22.7	34.5
選択率	CH ₂ Cl ₂	88.2	87.2	86.5	81.7
	CHCl ₃	1.5	4.2	7.0	10.7
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	0.0	0.8	1.3	4.2

【0059】

【表6】

反応温度 (°C)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	9.6	16.1	23.7	30.0
選択率	CH ₂ Cl ₂	84.7	83.7	86.0	84.0
	CHCl ₃	0.5	2.4	6.6	9.2
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	0.0	0.2	1.4	4.3

【0060】

* * 【表7】

反応温度 (°C)		330	340	350	360
反応率	CH ₂	17.6	20.8	23.5	26.3
選択率	CH ₂ Cl	57.4	54.2	51.4	48.8
	CH ₂ Cl ₂	29.4	29.9	31.0	30.9
	CHCl ₃	10.6	11.3	11.8	12.6
	CCl ₄	1.1	1.2	1.3	1.4
	CO, CO ₂	1.5	3.4	4.5	6.3

【0061】

※ ※ 【表8】

反応温度 (°C)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	9.0	20.4	28.5	40.6
選択率	CH ₂ Cl ₂	92.6	88.5	86.8	79.4
	CHCl ₃	1.7	5.6	9.5	14.1
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.5
	CO, CO ₂	0.0	0.0	1.7	4.3

【0062】

☆ ☆ 【表9】

反応温度 (°C)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	8.0	14.0	21.2	30.5
選択率	CH ₂ Cl ₂	82.1	83.0	85.2	81.5
	CHCl ₃	0.7	1.8	5.0	8.9
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	0.0	0.0	1.3	3.6

【0063】

【表10】

反応温度 (℃)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	7.9	16.5	23.8	31.1
選択率	CH ₂ Cl ₂	57.7	42.7	31.3	19.2
	CHCl ₃	0.5	0.7	1.1	1.4
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	41.7	55.8	67.5	79.2

【0064】

* * 【表11】

反応温度 (℃)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	8.5	16.3	23.5	30.7
選択率	CH ₂ Cl ₂	56.5	42.2	30.3	18.2
	CHCl ₃	0.2	0.5	1.0	1.4
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	43.2	57.1	68.5	79.9

【0065】

※ ※ 【表12】

反応温度 (℃)		330	340	350	360
反応率	CH ₂ Cl	5.2	9.4	12.8	15.4
選択率	CH ₂ Cl ₂	49.2	40.0	28.5	16.3
	CHCl ₃	0.1	0.2	0.4	0.6
	CCl ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
	CO, CO ₂	50.6	59.7	71.0	83.0

【0066】

【発明の効果】

(1) 本発明方法においては、真空含浸法で調製した触媒を用いることにより、原料の炭化水素および／または部分塩素化炭化水素の重合や酸化による損失を抑制し、塩素化炭化水素の収率を増加させることができる。

【0067】 (2) 特に、酸化ジルコニウムを含有する☆

☆触媒を用いた場合には、フッ化水素を含有する塩化水素を用いた場合においても、長期の触媒寿命と高い塩素化炭化水素収率を達成することができる。

【0068】 (3) 本発明における触媒は、球状粒として使用できるので、連続操作の際には触媒床の前後での圧力差が小さくなり、気体を触媒床に通送させるための動力が節減できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// C07B 61/00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

300